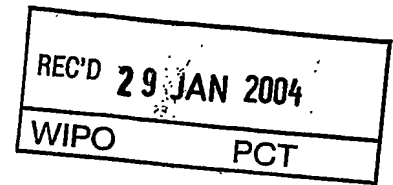


Rec'd PCT/PTO 10 FEB 2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 39 701.5

**Anmeldetag:** 29. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Celanese Ventures GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Polymerfolie auf Basis von Polyazolen und deren Verwendung

**IPC:** C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

## Polymerfolie auf Basis von Polyazolen und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Polymerfolie auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Folie bzw. Membran für die Gasreinigung und Filtration eignet.

10 Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder  
Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert.  
15 Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

20 Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt. Die vollständige Entfernung des Lösemittels ist jedoch nicht einfach und erfordert einen erheblichen Aufwand. Ein  
entsprechendes Verfahren hierzu ist in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschrieben.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Polymerfolien auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymerfolien auf Basis von Polyazolen aufweisen oder noch übertreffen und andererseits in einfacher Weise zugänglich sind.

30 Wir haben nun gefunden, daß eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn die zugrundeliegenden Monomeren in Polyphosphorsäure suspendiert bzw. gelöst, in eine dünne Form gerakelt und in der Polyphosphorsäure polymerisiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Polymerfolie (bis diese selbsttragend ist),
- E) Ablösen der in Schritt D) gebildeten Polymerfolie vom Träger,
- F) Entfernen der vorhandenen Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure und Trocknung.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-

Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure. 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetra-

carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, .

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-

Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

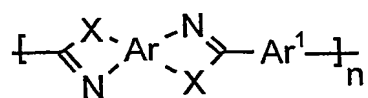
Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-

Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure. 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

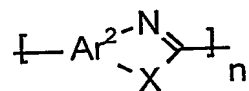
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Neben diesen inerten Trägern sind jedoch auch andere Träger wie beispielsweise Polymerfolien geeignet, die sich mit der in Schritt B) gebildeten Schicht verbinden und ein Laminat bilden. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke die auf die nachfolgende Verwendung abgestimmt ist und unterliegt keiner Einschränkung. Üblicherweise weist die gebildete Schicht eine Dicke zwischen 20 und 5000  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 30 und 3500  $\mu m$ , insbesondere zwischen 50 und 3000  $\mu m$  auf.

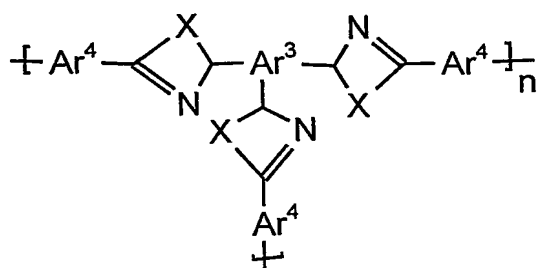
Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



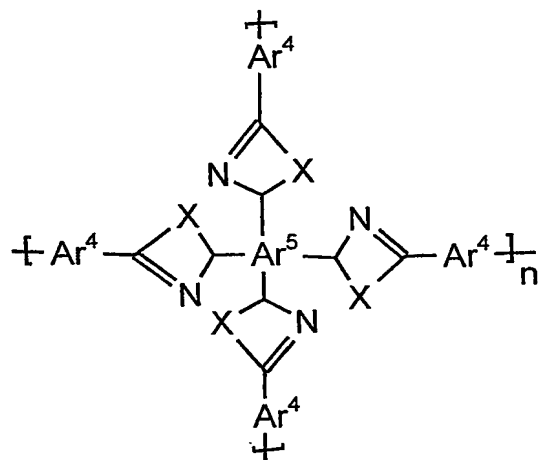
(I)



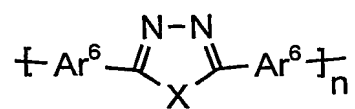
(II)



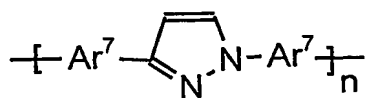
(III)



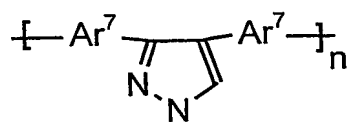
(IV)



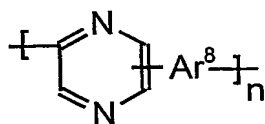
(V)



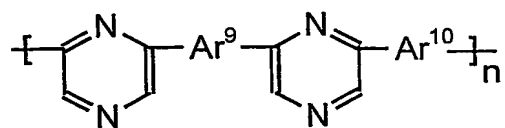
(VI)



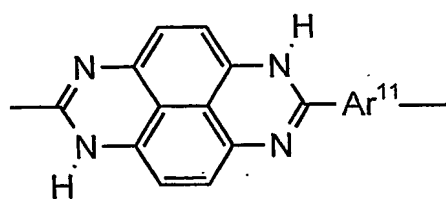
(VII)



(VIII)

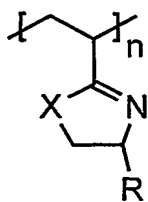


(IX)

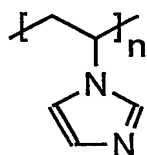


(X)

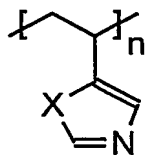




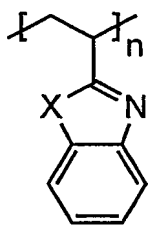
(XI)



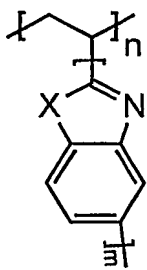
(XII)



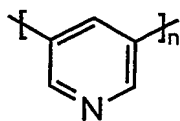
(XIII)



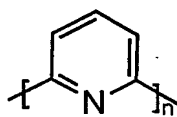
(XIV)



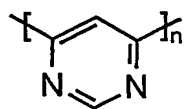
(XV)



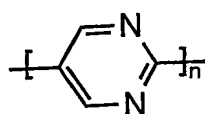
(XVI)



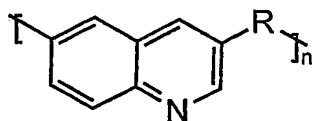
(XVII)



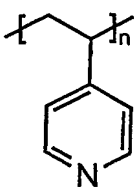
(XVIII)



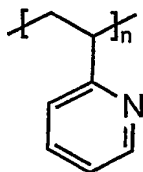
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

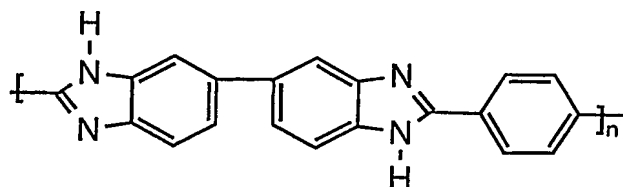
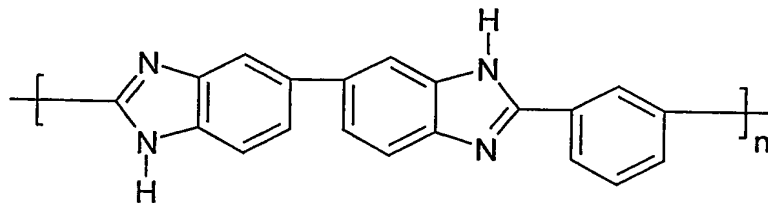
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

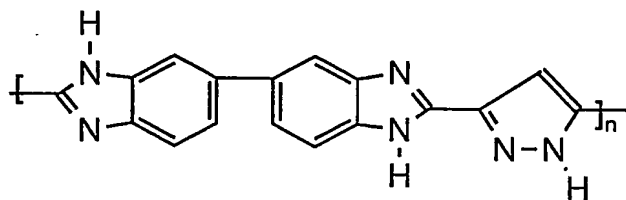
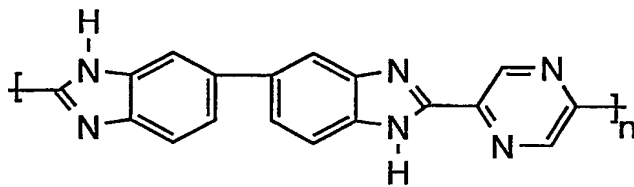
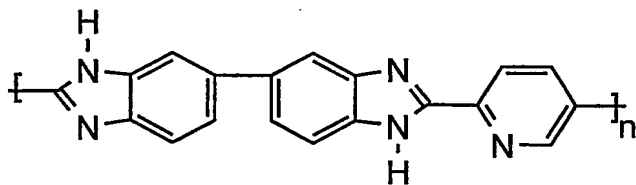
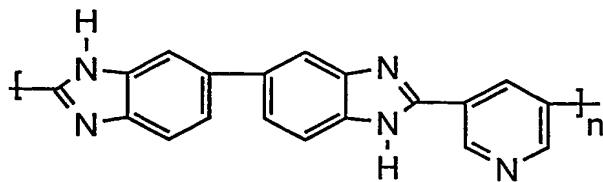
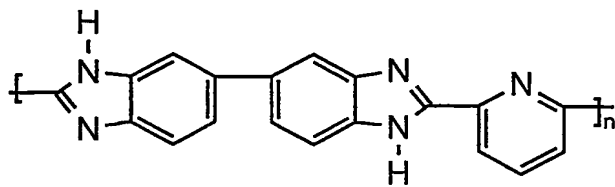
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

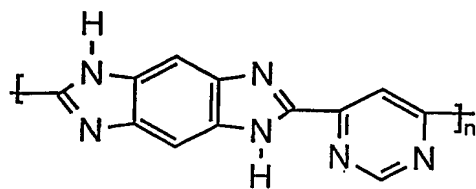
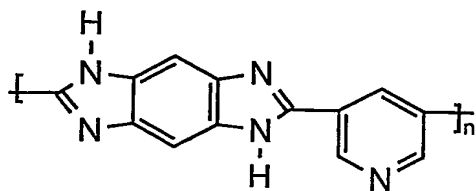
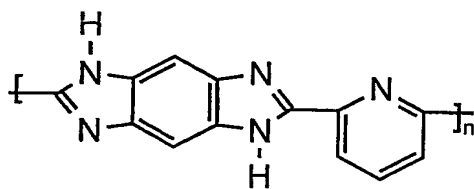
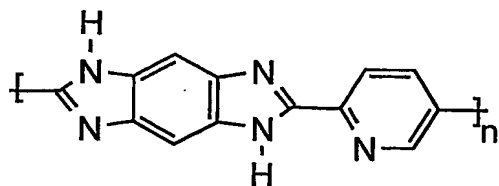
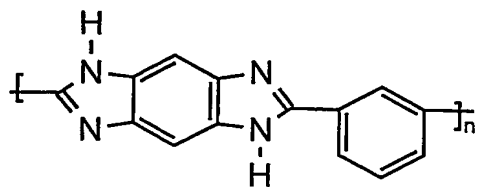
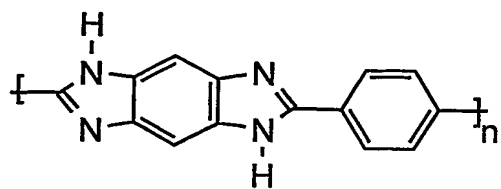
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

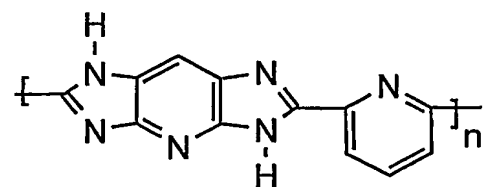
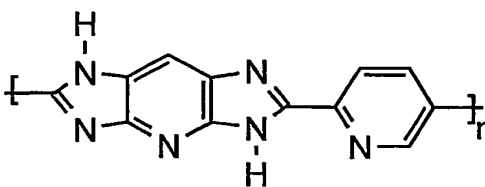
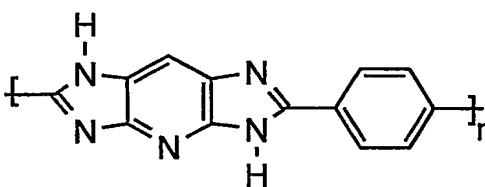
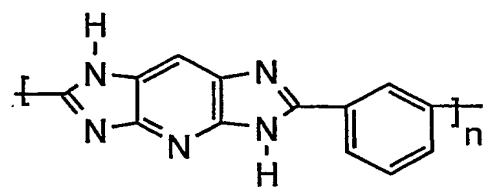
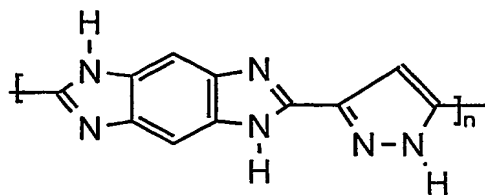
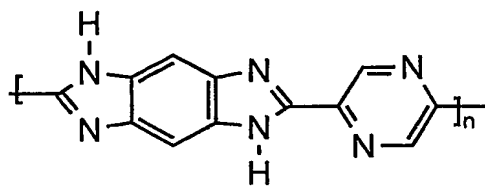
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

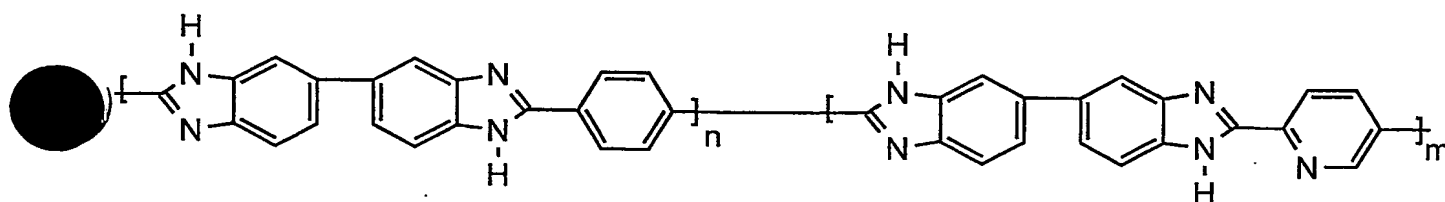
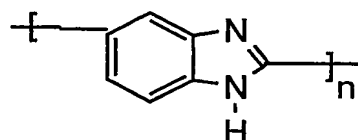
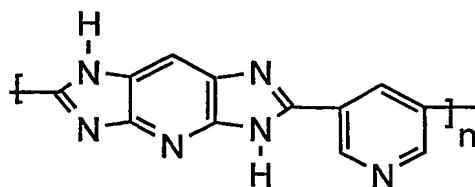




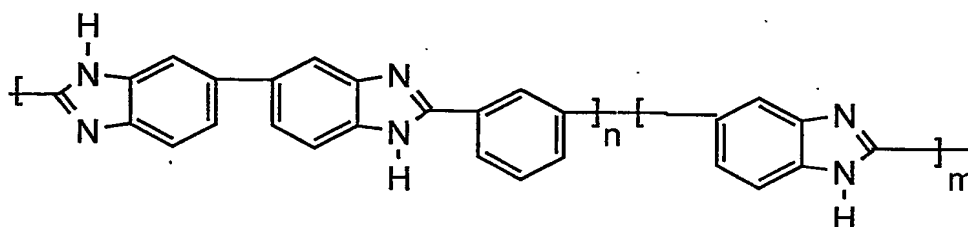








5



wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei. Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den beabsichtigten Einsatzzweck besitzt. Die

Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt E).

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Behandlung der Polymerfolie in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Polymerfolie beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Polymerfolie so daß diese selbsttragend wird und führt weiterhin zu einer Abnahme der Schichtdicke.

Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die guten Eigenschaften der gebildeten Polymerfolie verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Polymerfolie ist vorzugsweise selbsttragend ausgebildet, d.h. sie kann gemäß Schritt E) vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

5 Im Anschluß an Schritt E) wird in Schritt F) die in der Polymerfolie enthaltene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure entfernt. Diese erfolgt mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

10 Als Behandlungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt F) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Glykole, Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können,  
15 Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und  
20 Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die in Schritt F) eingeschleuste Behandlungs-Flüssigkeit wieder entfernt. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Behandlungs-  
25 Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs-Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

30 Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) kann die Polymerfolie durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Folienoberfläche verbessert die Eigenschaften

zusätzlich. Diese Behandlung kann die vorstehende Trocknung teilweise oder ganz ersetzen, bzw. mit dieser Kombiniert werden.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungs-dosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Des weiteren kann im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) eine thermische Nachbehandlung mit Schwefelsäure erfolgen. Dies führt zu einer weiteren anwendungstechnischen Verbesserung der Oberfläche.

Die erfindungsgemäße Polymerfolie weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf.

Zusätzlich weist die erfindungsgemäße Polymerfolie weist Neben den bekannten Vorteilen von Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen, wie hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit, besitzen die erfindungsgemässen Separationsmembranen verbesserte mechanische Eigenschaften infolge eines höheren Molekulargewichtes die zu einer erhöhten Langzeitstabilität und Lebensdauer sowie einem verbesserten Separationsverhalten führen.

Insbesondere jedoch, enthalten diese Polymerfolien keine Verunreinigungen, die nur aufwendig bzw. nicht vollständig entfernt werden können.

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, offenzellige Polymerfilme gegebenenfalls mit kompakter Deckschicht hergestellt werden.

Zur Herstellung einer porösen Membran kann die Polymerlösung aus Schritt A) ebenfalls ein sogenannter Porenbildner wie zum Beispiel Glycerin enthalten. Bei der Behandlung in Schritt F) kommt es durch Lösemittelaustausch zur Ausbildung bekannter poröser Strukturen. Je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels können somit unterschiedliche Morphologien der Separationsmembranen

herbeigeführt werden. Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in Journal of Membrane Science Band 20, 1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration für Flüssigkeiten. Membranen mit asymmetrischer, poröser Struktur können vielseitig zur Umkehrosmose insbesondere Wasserentsalzung, Dialyse oder Gasaufbereitung benutzt werden.

Eine besonders zweckmässige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO<sub>2</sub>-Trennung benötigen wegen der geringen thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen können bis zu einer Temperatur von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Polymerfolie zusätzlich noch Füllstoffe zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

- 5 Nicht limitierende Beispiele für derartige Füllstoffe sind
- Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$
- Silikate wie Zeolithe, Zeolithe( $\text{NH}_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite,  $\text{NH}_4$ -Analcine,  $\text{NH}_4$ -Sodalite,  $\text{NH}_4$ -Gallate, H-Montmorillonite
- 10 Füllstoffe wie Carbide, insbesondere  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

15 Als weiteres kann die Polymerfolie auch Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Gasfiltration möglicherweise erzeugten Radikale abfangen oder zerstören.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte

20 Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

25 Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymerfolien gehört unter anderem die Verwendung als Filtermedium in der Gasfiltration und -trennung bzw. Gasaufreinigung, sowie in der Umkehr-Osmose, als Substrate für flexible elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen wie Kondensatoren, als

30 Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen [Prüfen]

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer auf Basis von Polyazolen gemäß den vorstehenden Merkmalen deren Molekulargewicht

ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und das durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Das Ausfällen in Schritt C) kann durch Einbringen des Materials aus Schritt B) in ein Fällungsbad. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkohole, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ketone, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> Ester, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.



Nachfolgend wird das ausgefällte Polymer von der Fällungs-Flüssigkeit wieder befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,5 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Die so erhaltenen Polymerpulver sind insbesondere als Rohstoff zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Folien und Fasern, geeignet.

Ein weitere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfaser auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern
- D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
- E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern, erhältlich ist.

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Extrusion in Schritt C) kann mittel sämtlicher bekannter Faserbildungsmethoden erfolgen. Die gebildeten Fasern können Endlos-Filamente sein oder - falls die Faserbildung analog der „Melt blow – Methode“ erfolgt - Stapelfaser-Charakter aufweisen. Die Titer der gebildeten Fasern unterliegen keiner Einschränkung, so daß auch Monofile, d.h. Draht-ähnliche Fasern herstellbar sind. Neben diesen sind auch Hohlfasern herstellbar. Der gewünschte Titer ergibt sich aus der beabsichtigten Verwendung der Faser. Das gesamte Handling der gebildeten Faser kann mittels bekannter Faser-Technologien erfolgen.

Nach der Extrusion gemäß Schritt C) werden die gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die Faser von dem Fällungs-Flüssigkeit befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen

20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die Behandlung im Fällungsbad kann zur Ausbildung von porösen Strukturen führen. Je nach Verwendung sind diese für die nachfolgende Verwendung erwünscht.

In einer Variante können die Fasern nach der Extrusion gemäß Schritt C) eine Behandlung der gebildeten Faser wie in Schritt D) beschrieben erfolgen.

Diese Behandlung der Faser erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw.

Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Faser beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure führt zu einer Verfestigung der Faser so daß diese selbsttragend wird und führt weiterhin zu einer Abnahme des Titors der Faser.

Die in der Polyphosphorsäureschicht vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen zu einer geordneten Polymerstruktur, welche für die guten Eigenschaften der gebildeten Faser verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der

kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Faser abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekundenbruchteilen bis hin zu mehreren Sekunden, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder erhitzter feuchter Luft.

Grundsätzlich kann die Behandlung auch bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt werden. Hierdurch verlängert sich jedoch die Behandlungsdauer.

1. Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- 5 A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- 10 B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- 15 D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Polymerfolie (bis diese selbsttragend ist),
- E) Ablösen der in Schritt D) gebildeten Polymerfolie vom Träger,
- F) Entfernen der vorhandenen Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure und Trocknung.
- 20

2. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan

25

3. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-

30

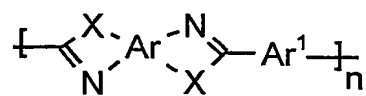
Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

4. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.

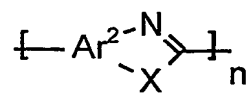
5. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.

6. Polymerfolie gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.

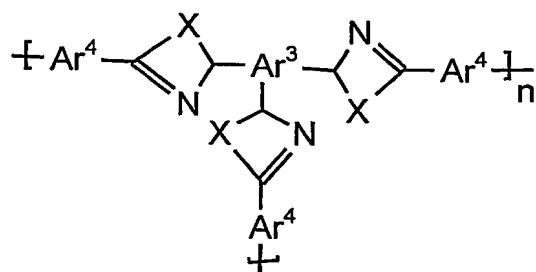
7. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.
8. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
9. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Lösung oder eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
10. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



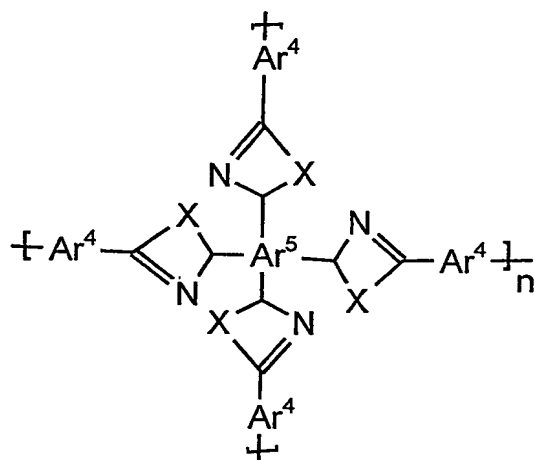
(I)



(II)

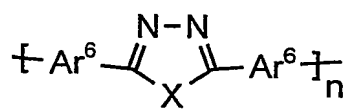


(III)

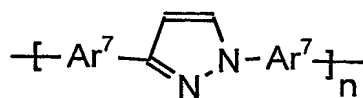


(IV)

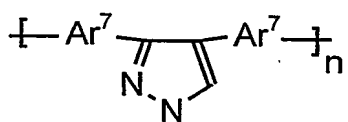




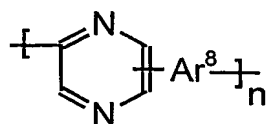
(V)



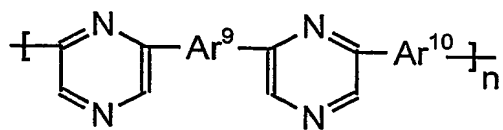
(VI)



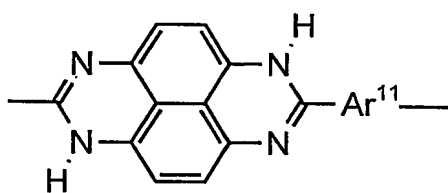
(VII)



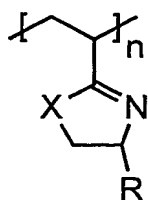
(VIII)



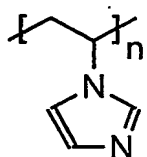
(IX)



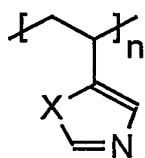
(X)



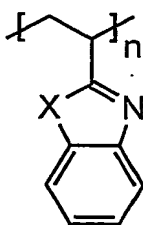
(XI)



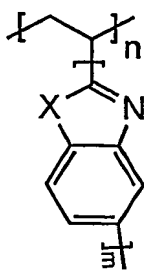
(XII)



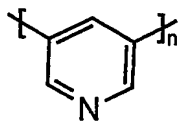
(XIII)



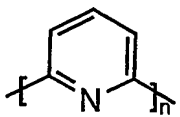
(XIV)



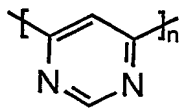
(XV)



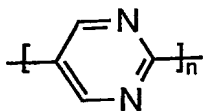
(XVI)



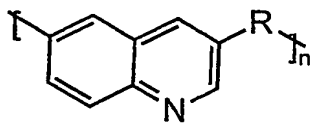
(XVII)



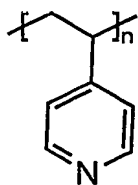
(XVIII)



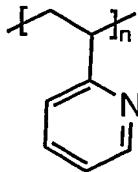
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

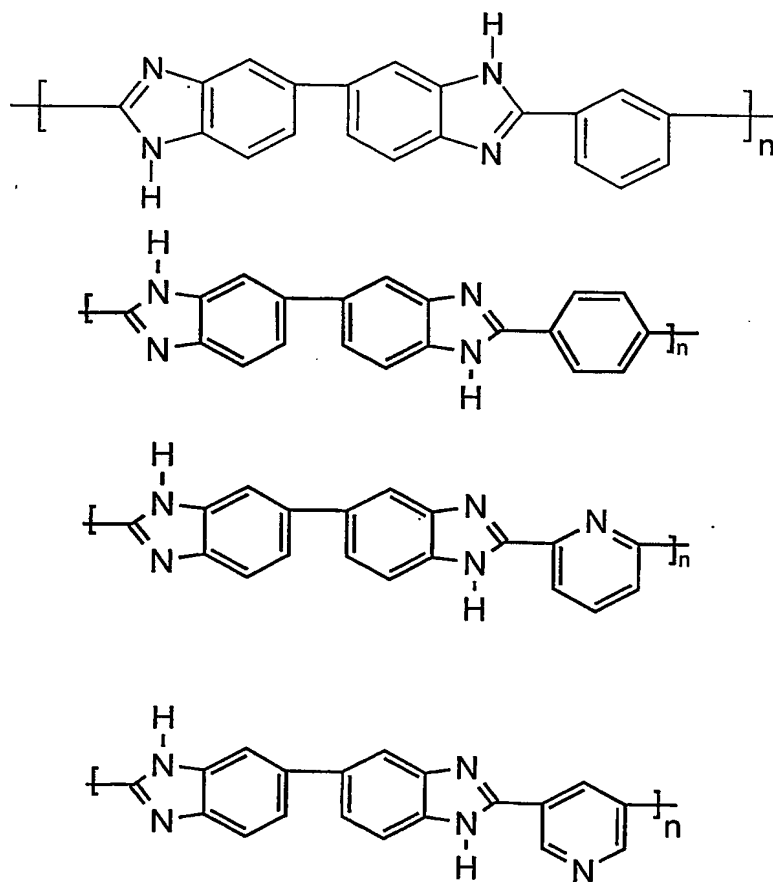
X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

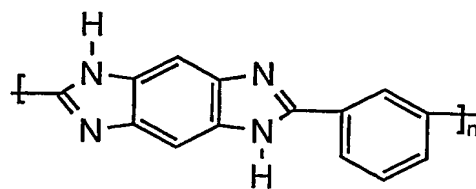
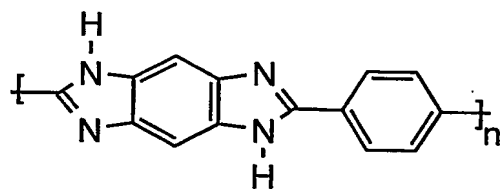
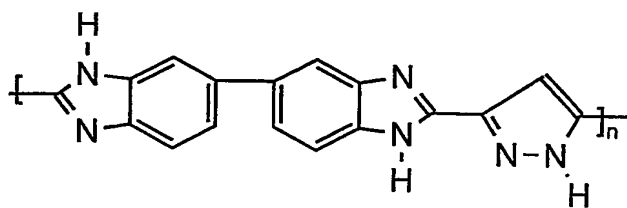
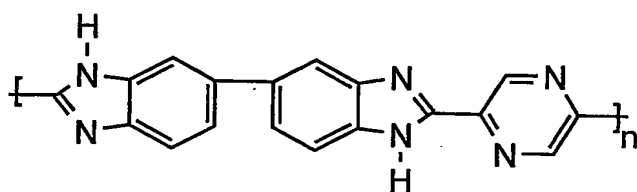
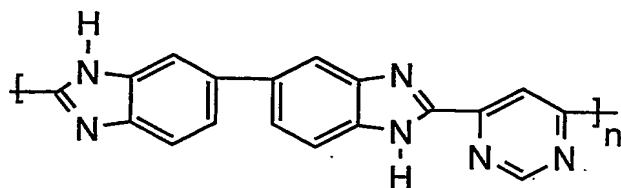
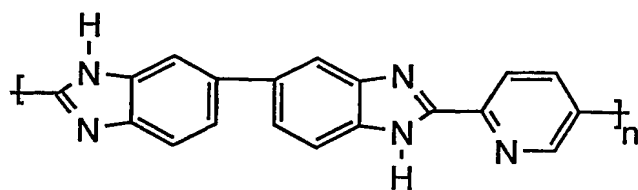
R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

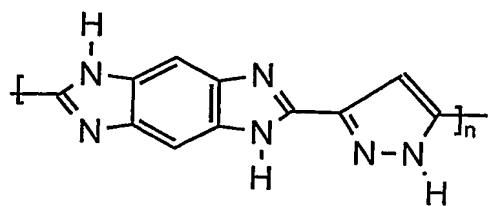
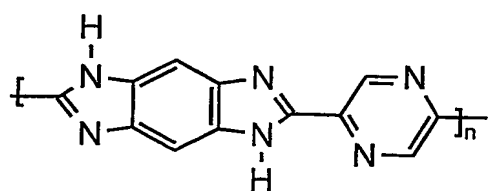
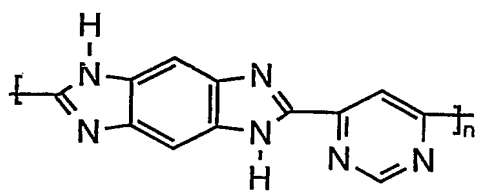
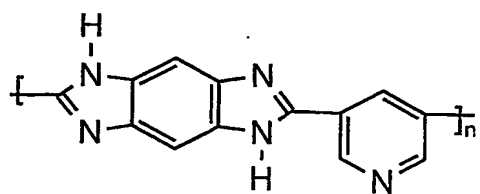
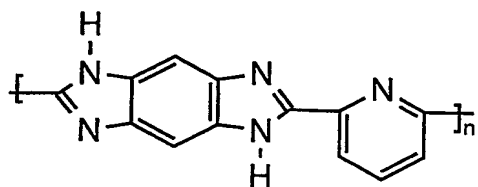
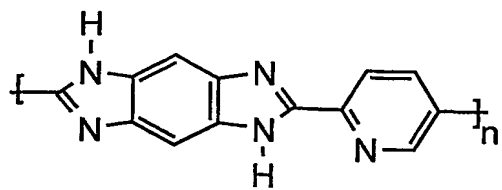
n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist,

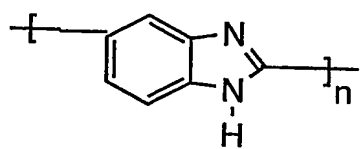
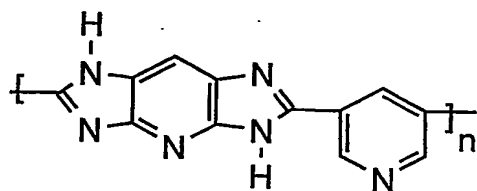
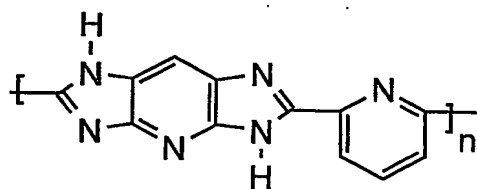
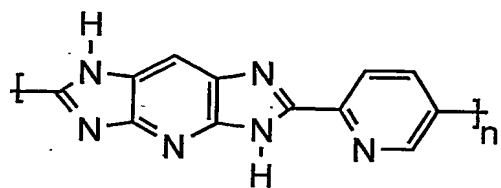
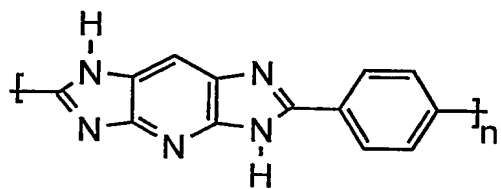
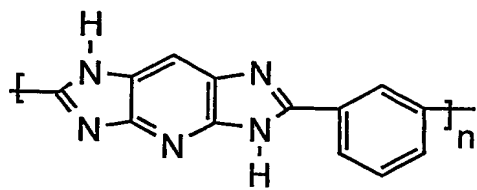
gebildet wird.

11. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.
12. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel

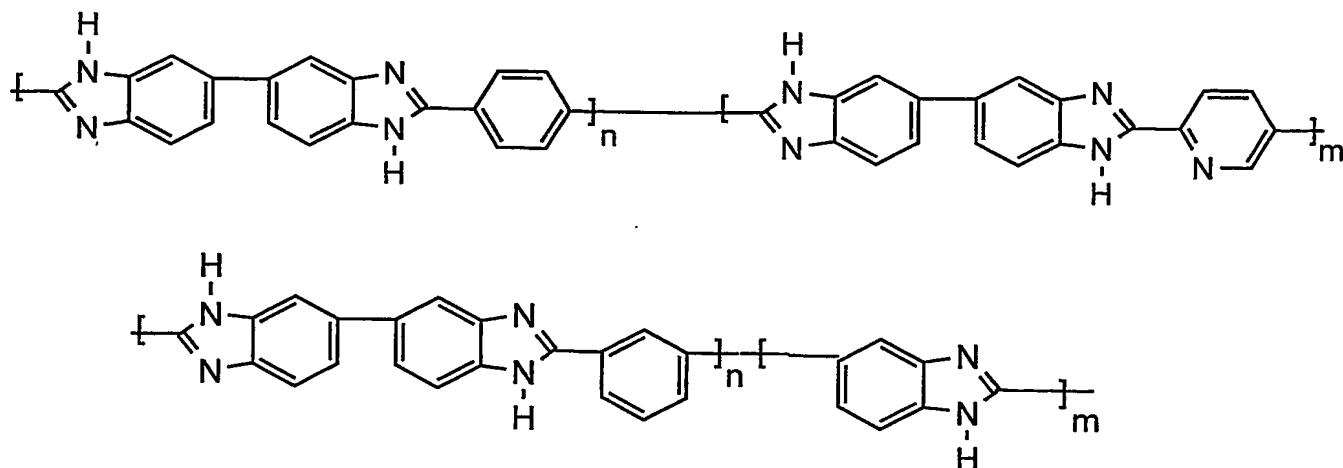












wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

13. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.

14. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

15. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $120^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen Raumtemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ) und  $90^{\circ}\text{C}$ , in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.

16. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.

17. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der Polyphosphorsäure bzw. der Phosphorsäure in Schritt F) mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit erfolgt.

18. Verwendung der Polymerfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten oder in der Umkehrosmose

19. Polymere auf Basis von Polyazolen definiert in den Ansprüchen 10 bis 12 deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,

C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist.

20. Polymerfaser auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern
- D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
- E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern, erhältlich ist.

21. Polymerfaser gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht werden.

## Polymerfolie auf Basis von Polyazolen und deren Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Polymerfolien sowie Polymerfasern und Polymere auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Folie bzw. Membran für die Gasreinigung und Filtration eignet.